

10/527809
Rec'd PCT/PTO 11 MAR 2005
PCT/JP03/11654 (42)
11.09.03

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application: 2 0 0 3 年 1 月 2 3 日

出 願 番 号
Application Number: 特 願 2 0 0 3 - 0 1 4 2 6 8
[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 3 - 0 1 4 2 6 8]

出 願 人
Applicant(s): 新日本製鐵株式会社

REC'D 03 OCT 2003

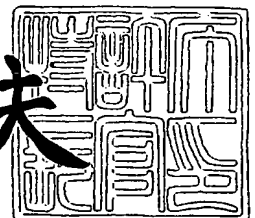
WIPO PCT

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2 0 0 3 年 8 月 1 9 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康 夫



BEST AVAILABLE COPY

出証番号 出証特 2 0 0 3 - 3 0 6 7 4 5 0

【書類名】 特許願

【整理番号】 M03008

【提出日】 平成15年 1月23日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C22B 01/16
C22B 01/20

【発明者】

【住所又は居所】 君津市君津 1 番地 新日本製鐵株式会社 君津製鐵所内

【氏名】 茨城 哲治

【発明者】

【住所又は居所】 君津市君津 1 番地 新日本製鐵株式会社 君津製鐵所内

【氏名】 井村 章次

【発明者】

【住所又は居所】 君津市君津 1 番地 新日本製鐵株式会社 君津製鐵所内

【氏名】 織田 博史

【発明者】

【住所又は居所】 富津市新富 20-1 新日本製鐵株式会社 技術開発本部内

【氏名】 安部 洋一

【発明者】

【住所又は居所】 富津市新富 20-1 新日本製鐵株式会社 技術開発本部内

【氏名】 高橋 茂樹

【発明者】

【住所又は居所】 富津市新富 20-1 新日本製鐵株式会社 技術開発本部内

【氏名】 兼森 伸幸

【発明者】

【住所又は居所】 富津市新富 20-1 新日本製鐵株式会社 技術開発本部内

【氏名】 鈴木 聡

【特許出願人】

【識別番号】 000006655

【氏名又は名称】 新日本製鐵株式会社

【代理人】

【識別番号】 100097995

【弁理士】

【氏名又は名称】 松本 悦一

【電話番号】 03-3503-2640

【選任した代理人】

【識別番号】 100074790

【弁理士】

【氏名又は名称】 椎名 彊

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 127112

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0103030

【ブルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 酸化金属の還元方法、および、亜鉛および鉛の濃縮方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 還元性金属酸化物を含有する粉体と炭素含有粉体の混合物であって、かつ、アルカリ金属とハロゲン元素を含む粉体を原料として、該粉体と水とを混合してスラリーを製造した後、該スラリーを脱水して得られる脱水物を回転炉床式還元炉にて還元することを特徴とする酸化金属の還元方法。

【請求項 2】 アルカリ金属とハロゲン元素の合計比率が 0.1 質量%以上の比率で含まれる粉体を原料として用いることを特徴とする請求項 1 に記載の酸化金属の還元方法。

【請求項 3】 複数の原料粉体を混合して使用する場合に、該原料粉体のうち、アルカリ金属とハロゲン元素を多く含む原料粉体を水と混合してスラリーを製造した後、該スラリーを脱水して得られる脱水物と未処理の他の原料粉体とを混合して得られた混合物を回転炉床式還元炉にて還元することを特徴とする請求項 1 に記載の酸化金属の還元方法。

【請求項 4】 スラリーの粉体と水の質量比率を 1 対 1.5 以上として、かつ、脱水物の粉体と水の質量比率を 1 対 0.4 以下として、該脱水物を回転炉床式還元炉にて還元することを特徴とする請求項 1 乃至 3 のいずれかに記載の酸化金属の還元方法。

【請求項 5】 スラリーを加熱して 80℃以下にしてスラリー攪拌を行うことを特徴とする請求項 4 に記載の酸化金属の還元方法。

【請求項 6】 酸化鉄と共に酸化亜鉛、および／または、酸化鉛を含有する粉体と炭素含有粉体の混合物であって、かつ、アルカリ塩のモル数の合計と亜鉛と鉛のモル数の合計との比をアルカリ／（亜鉛＋鉛）とした場合に、アルカリ／（亜鉛＋鉛） \geq 0.1 の条件でアルカリ金属とハロゲン元素を含む粉体を原料として用いることを特徴とする請求項 1 乃至 5 のいずれかに記載の酸化金属の還元方法。

【請求項 7】 酸化鉄とともに酸化亜鉛、および／または、酸化鉛を含有する粉体と炭素含有粉体の混合物であって、かつ、アルカリ金属とハロゲン元素を

含む粉体を水と混合して製造したスラリーの水のpHが7～11.5の範囲の状態とした後に、該スラリーを脱水して、これを回転炉床式還元炉で還元することを特徴とする請求項6に記載の酸化金属の還元方法。

【請求項8】 還元性金属酸化物を含有する粉体と炭素含有粉体の混合物であって、かつ、アルカリ金属とハロゲン元素を含む粉体の脱水物を空隙率が35%以上の湿潤成形体とした後、該湿潤成形体を乾燥せずに、回転炉床式還元炉にて還元することを特徴とする請求項1乃至7のいずれかに記載の酸化金属の還元方法。

【請求項9】 粉体を脱水して得た脱水物の粉体と水の質量比率が1対0.2～1対0.4である脱水物を平均で10000立方ミリメートル以下の湿潤成形体にした後に、これを回転炉床式還元炉で還元することを特徴とする請求項8に記載の酸化金属の還元方法。

【請求項10】 成形体に含有される還元性酸化金属に化合している酸素と炭素のモル比率を1対0.6～1対1.5として、該成形体の回転炉床式還元炉でのガス温度が1200℃以上の炉内部分の滞留時間が8分間以上とすることを特徴とする請求項9に記載の酸化金属の還元方法。

【請求項11】 廃熱ボイラーと空気予熱器の少なくともいずれか一方を有する排ガス処理設備を装備する回転炉床式還元炉において、請求項1乃至10のいずれかに記載の方法にて、アルカリ金属とハロゲン元素を含む粉体を還元処理することを特徴とする酸化金属の還元方法。

【請求項12】 請求項1乃至10のいずれかに記載の方法に基づいて行った回転炉床式還元炉での酸化金属の還元によって発生した排ガス中のダストを、該回転炉床式還元炉の排ガス処理集塵機にて回収して、これを亜鉛および／または鉛の原料として使用することを特徴とする亜鉛および鉛の濃縮方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

回転炉床式還元炉で酸化金属の粉体を原料として、金属を還元するとともに、アルカリ金属、ハロゲン元素、その他の不純物を除去する技術に関する。また、

回転炉床式還元炉で、精錬炉のダスト等から亜鉛や鉛の分離回収を行う技術にも関する。

【0002】

【従来の技術】

還元鉄や合金鉄を製造する金属還元プロセスとしては各種のものがあるが、この内で、粉の金属酸化物を原料として、球状のペレットを製造し、これを高温で還元するプロセスがある。この種のプロセスの例としては、シャフト式の水素ガス還元炉、ロータリーキルン式還元炉、回転炉床式還元炉、その他がある。これらの内、シャフト式の水素ガス還元炉で使用するペレットは粉鉱石を造粒したものであり、還元剤は水素ガスである。一方、ロータリーキルン式還元炉や回転炉床式還元炉では、還元炉から熱を供給して、還元反応はペレットに混在した炭素によって行う。つまり、ロータリーキルン式還元炉や回転炉床式還元炉では、石炭やコークスなどの炭素と酸化金属粉を混合した成形体を使用する。これらのロータリーキルン式還元炉や回転炉床式還元炉は、安価な石炭等を使用できることから、経済的な還元鉄製造方法として注目されている。

【0003】

回転炉床式還元炉は、固定した耐火物の天井と側壁の下で、中央部を欠いた円盤状の耐火物の炉床がレールの上を一定速度で回転する型式の焼成炉である。回転炉の炉床直径は10～50メートル、かつ、炉床幅は2～6メートルである。炉床は回転しながら、原料供給部、加熱帯、還元帯、製品排出部を移動していく。原料の成形体は原料供給部に投入される。その後、加熱帯で、約1200℃以上まで加熱されたのちに、還元帯で、炭素と酸化金属が反応して、還元金属が生成する。回転炉床法では、輻射による加熱が迅速なために、反応は7～20分で終了する。還元成形体は、炉内から排出されて冷却され、その後、電気炉や高炉の原料として使用される。

このように、回転炉床式還元炉では、炭素と酸化金属を主体とする粉体を成形体にして、これを加熱還元する。一般的には、3種類以上の原料の粉体を使用する。これは、酸化金属と炭素の比率を調整するとともに、成形体を製造する際の粒度構成を調整するために、数種類の粉体を使用するためである。操業のために

、原料を調合して、成形体を製造する。この際に、まず、化学成分と粒度構成を適正にするため、原料粉体を所定の比率で混合する。これを成形装置で成形体に加工

【0004】

回転炉床式還元炉では、酸化金属を含む粉体は、鉾石を用いることが一般的であるが、金属の精錬工程や加工工程で発生するダストやスラジを用いる場合もある。特に、鉄鋼製造業で発生するダストやスラジには、亜鉛や鉛などの不純物が混合しているが、これらは1200℃以上の還元反応とともに、蒸発することから、不純物除去に有効な手段である。このように、回転炉床式還元炉では、亜鉛や鉛などの不純物は、排ガス中にダスト成分となる。ダストの亜鉛や鉛の濃度が高い場合は、非鉄金属精錬所の亜鉛や鉛原料として利用される。

回転炉床式還元炉を安定して操業するためには、原料の化学組成を適正にコントロールすることが重要である。操業実施が最も一般的な酸化鉄の還元の際には、コントロールすべき成分としては、主として、酸化鉄と炭素の比率が重要である。亜鉛と鉛に加えてアルカリ金属とハロゲン元素を混在している原料を使用する場合は、酸化鉄と炭素の比率の調整以外に、酸化鉄に混在している、揮発性の物質の配合に関して、特別な配慮が必要である。

【0005】

本発明者らの発明である特願2001-279055明細書に示されるように、回転炉床式還元炉の排ガス中に塩化ナトリウムや塩化カリウムなどのアルカリ金属ハロゲン化物が多く含まれると、排ガス処理装置の内部にダストが付着して操業の阻害要因となることや、ダスト中の亜鉛濃度が低下して亜鉛原料としての価値が低下する問題があることから、以下の原料条件とすることが重要であることを解明した。つまり、特願2001-279055明細書に記載されたの発明の条件である、原料中の亜鉛と鉛の合計モル数(A)、カリウムとナトリウムの合計モル数(B)、および、塩素と弗素の合計モル数(C)の間に、 $(0.8C - 0.7B)/A < 0.36$ の関係とすることで、安定した操業が行える発明である。当該発明を用いた操業では、排ガス処理装置の内部へのダスト付着が抑制されて、長時間安定した操業が行える。

【0006】

また、本発明者らによる特開2000-169906公報に示されるように、排ガス処理装置の構造を改善することや排ガス温度制御により、ダスト付着を抑制する技術がある。このように、設備技術や排ガス温度制御による排ガス処理装置へのダスト付着対策がある。この方法と、特願2001-279055明細書に記載された発明である原料の成分制約を組み合わせることにより、排ガス処理装置の安定した状態が維持される。

従って、従来技術では、回転炉床式還元炉原料の成分分析を事前に行い、亜鉛と鉛、ハロゲン元素とアルカリ金属の含有率の原料条件を制限することと排ガス処理装置を工夫することで、上記の問題を解決していた。これらの方法により、排ガス処理装置に悪影響を及ぼさない操業条件を満足しながら、酸化鉄などの還元を行っていた。

【0007】

【特許文献1】 特願2001-279055明細書

【特許文献2】 特開2000-169906公報

【0008】

【発明が解決しようとする課題】

前項で説明したように、特開2000-169906公報に示される排ガス処理装置の工夫とともに、特願2001-279055明細書などの技術を用いれば、原料中の亜鉛と鉛、ハロゲン元素とアルカリ金属の含有率を制限することにより、回転炉床式還元炉の排ガス処理装置のダスト付着を防止しながら、安定した操業が可能である。ただし、この方法では、ハロゲン元素とアルカリ金属の比較的少ない原料に制限することの問題があった。

例えば、製鉄所で発生する酸化鉄を含有するダストや鉄製品の酸洗スラッジなどを処理する場合は、これらの原料の塩化カリウムや塩化ナトリウムの含有率が高く、特願2001-279055明細書に示される方法を実施することが困難な場合があった。例えば、高炉ガスに含まれるダストには、塩化カリウムや塩化ナトリウムが合計で1質量%含まれることも多い。また、鉄製品の酸洗で生じたスラッジは、酸洗時に使用する塩酸やフッ酸がスラッジ中に残留するものが多く

あり、この場合も、前出発明の条件を満足できないという問題があった。

【0009】

この結果、これらのダストやスラッジを回転炉床式還元炉で処理する場合は、廃熱回収用のボイラーや熱交換器のガス通路などの排ガス処理装置内部へのダスト付着の問題が起きていた。つまり、酸化亜鉛や酸化鉛に、ある比率以上のアルカリ金属とハロゲン元素が混在する結果となっていた。回転炉床式還元炉から発生するダスト（以降、二次ダストと称する）には、アルカリ金属とハロゲン元素が20～45質量%程度と高い比率もあった。この結果、酸化亜鉛、塩化亜鉛、塩化ナトリウム、塩化カリウムなどが混合する無機混合物が形成される。この物質は、融点が600℃以下と低い。このような高濃度のアルカリ金属とハロゲン元素を含む二次ダストは、400～600℃の条件で極めて高い付着性を示す。これがボイラーや熱交換器のガス通路などに付着して、排ガス流路を閉塞し、回転炉式還元炉の操業を阻害していた。このように、従来技術のみでは、アルカリ金属とハロゲン元素を多く含む原料においては、これらの元素の悪影響を受けて安定した操業が行えていなかった。なお、このダスト付着性は、酸化亜鉛（一部は塩化亜鉛）に対する塩化カリウム、塩化カリウム等の比率が大きい場合に高くなり、また、塩化カリウム、塩化カリウム等そのものの比率が大きい場合も高くなる。

【0010】

また、回転炉床式還元炉で、酸化鉄主体ではあるが亜鉛を多く含むダストやスラッジのリサイクル処理を行う場合は、二次ダストには、亜鉛が高濃度で濃縮するため、これを亜鉛原料に利用する。この亜鉛含有の二次ダストの亜鉛濃度（金属亜鉛換算で、以降、T.Znと称する、また、鉛濃度も金属鉛換算でT.Pbと称する）が、50～55%以上であれば、亜鉛用溶鋳炉に直接利用できる品質となる。この二次ダストは、亜鉛原料として価値の高いものとなる。

しかしながら、上記のようなアルカリ金属とハロゲン元素が多い原料を用いる場合は、原料の塩化ナトリウムや塩化カリウムなどが二次ダストに移行して、二次ダストの亜鉛濃度が低下する問題が起きていた。場合によっては、アルカリ金属とハロゲン元素で30質量%以上となり、T.Znが30～40質量%と低位にな

ることにより、亜鉛用溶鋳炉で直接利用できなかった。特に、ハロゲン元素は、亜鉛精錬の際の反応を阻害するため、その量の制約が重要な亜鉛精錬上での管理項目である。この結果、このような低亜鉛濃度、高ハロゲンの二次ダストには、事前処理による濃縮操作が必要となり、そのためのコストがかかるという問題があった。また、鉛のリサイクルを実施する際にも、亜鉛の場合とほぼ同様の問題があった。

回転炉床式還元炉で、アルカリ金属とハロゲン元素を多く含む原料を処理する場合は、このような問題が発生しており、特に、回転炉床式還元炉の安定的な操業と、二次ダストを良質な亜鉛原料に製造することにも問題があった。従って、アルカリ金属とハロゲン元素を多く含む原料を使用しても、安定操業と二次ダストの亜鉛原料化を経済的に行えるための新しい技術が求められていた。

【0011】

【課題を解決するための手段】

本発明は、前記課題を解決するためになされた発明であり、その要旨とするところは以下の(1)から(12)の通りである。

(1) 還元性金属酸化物を含有する粉体と炭素含有粉体の混合物であって、かつ、アルカリ金属とハロゲン元素を含む粉体を原料として、該粉体と水とを混合してスラリーを製造した後、該スラリーを脱水して得られる脱水物を回転炉床式還元炉にて還元することを特徴とする酸化金属の還元方法。

(2) アルカリ金属とハロゲン元素の合計比率が0.1質量%以上の比率で含まれる粉体を原料として用いることを特徴とする前記(1)に記載の酸化金属の還元方法。

(3) 複数の原料粉体を混合して使用する場合に、該原料粉体のうち、アルカリ金属とハロゲン元素を多く含む原料粉体を水と混合してスラリーを製造した後、該スラリーを脱水して得られる脱水物と未処理の他の原料粉体とを混合して得られた混合物を回転炉床式還元炉にて還元することを特徴とする前記(1)に記載の酸化金属の還元方法。

(4) スラリーの粉体と水の質量比率を1対1.5以上として、かつ、脱水物の粉体と水の質量比率を1対0.4以下として、該脱水物を回転炉床式還元炉にて

還元することを特徴とする前記 (1) 乃至 (3) のいずれかに記載の酸化金属の還元方法。

(5) スラリーを加熱して 80℃以下にしてスラリー攪拌を行うことを特徴とする前記 (4) に記載の酸化金属の還元方法。

(6) 酸化鉄と共に酸化亜鉛、および／または、酸化鉛を含有する粉体と炭素含有粉体の混合物であって、かつ、アルカリ塩のモル数の合計と亜鉛と鉛のモル数の合計との比をアルカリ／(亜鉛+鉛)とした場合に、アルカリ／(亜鉛+鉛) ≥ 0.1 の条件でアルカリ金属とハロゲン元素を含む粉体を原料として用いることを特徴とする前記 (1) 乃至 (5) のいずれかに記載の酸化金属の還元方法。

【0012】

(7) 酸化鉄とともに酸化亜鉛、および／または、酸化鉛を含有する粉体と炭素含有粉体の混合物であって、かつ、アルカリ金属とハロゲン元素を含む粉体を水と混合して製造したスラリーの水の pH が 7～11.5 の範囲の状態とした後に、該スラリーを脱水して、これを回転炉床式還元炉で還元することを特徴とする前記 (6) に記載の酸化金属の還元方法。

(8) 還元性金属酸化物を含有する粉体と炭素含有粉体の混合物であって、かつ、アルカリ金属とハロゲン元素を含む粉体の脱水物を空隙率が 35%以上の湿潤成形体とした後、該湿潤成形体を乾燥せずに、回転炉床式還元炉にて還元することを特徴とする前記 (1) 乃至 (7) のいずれかに記載の酸化金属の還元方法。

(9) 粉体を脱水して得た脱水物の粉体と水の質量比率が 1 対 0.2～1 対 0.4 である脱水物を平均で 10000 立方ミリメートル以下の湿潤成形体にした後に、これを回転炉床式還元炉で還元することを特徴とする前記 (8) に記載の酸化金属の還元方法。

(10) 成形体に含有される還元性酸化金属に化合している酸素と炭素のモル比率を 1 対 0.6～1 対 1.5 として、該成形体の回転炉床式還元炉でのガス温度が 1200℃以上の炉内部分の滞留時間が 8 分間以上とすることを特徴とする前記 (9) に記載の酸化金属の還元方法。

(11) 廃熱ボイラーと空気予熱器の少なくともいずれか一方を有する排ガス処理設備を装備する回転炉床式還元炉において、前記 (1) 乃至 (10) のいずれ

かに記載の方法にて、アルカリ金属とハロゲン元素を含む粉体を還元処理することを特徴とする酸化金属の還元方法。

(12) 前記(1)乃至(10)のいずれかに記載の方法に基づいて行った回転炉床式還元炉での酸化金属の還元によって発生した排ガス中のダストを、該回転炉床式還元炉の排ガス処理集塵機にて回収して、これを亜鉛および／または鉛の原料として使用することを特徴とする亜鉛および鉛の濃縮方法。

【0013】

【発明の実施の形態】

本発明を実施する設備の例を図1に示す。図1の設備は、攪拌槽1、スラリーポンプ2、脱水機3、成形装置4、回転炉床式還元炉5、還元成形体冷却装置6、排ガス排出ダクト7、廃熱ボイラー8、熱交換器9、集塵機10、および、煙突11から構成される。本発明は、アルカリ金属ハロゲン化物（以降、アルカリ塩と称する）を水に溶解して、原料粉体から除去して、この原料粉体を回転炉床式還元炉5にて還元処理するものである。なお、ここでは、混在物がアルカリ塩主体の原料での例を記して、本発明の方法を説明するが、水溶性のアルカリ金属とハロゲン元素の化合物を含有する原料を用いることにも有効な方法である。このような水溶性のアルカリ金属とハロゲン元素の化合物には、炭酸ナトリウム、硝酸カリウム、硫酸ナトリウム、塩化アンモニウムなどがある。

原料粉体は2種類以上、できれば3種類から6種類準備する。酸化金属を多く含むものと炭素を含むものをそろえる。一般的には、微粉鉱石、砂鉄、微粉コークス、粉炭、製鉄高炉の発生ダスト、製鋼転炉の発生ダスト、製鋼電炉の発生ダスト、鉄鋼製品やステンレス製品の酸洗工程で発生するスラッジなどを用いる。ロータリーキルンなどで製鉄ダストを処理する際に発生する酸化鉄と亜鉛を含むダストを用いる場合も有効である。また、本発明の方法を行えば、従来技術では回転炉床式還元炉で処理できなかった、塩化ナトリウムと亜鉛・鉛を多く含む熔融型ゴミ焼却炉で発生する飛灰も、回転炉床式還元炉で処理できるようになる。

【0014】

まず、これらの原料粉体の化学成分を分析する。この分析結果をもとに、各原料粉体の配合比率を決定することが良い。成分調整決定の最優先事項は主たる目

的元素の還元を十分に行うことであるから、まず、第一に、還元性酸化物と炭素の比率を決定する。ここで、還元性酸化物とは、約 1300℃ の一酸化炭素で還元される酸化物を指し、酸化鉄、酸化マンガン、酸化ニッケル、酸化亜鉛、酸化鉛などである。これらの還元性酸化金属に化合している酸素（活性酸素）と炭素のモル比率を適正にする。活性酸素と炭素のモル比率は 1 対 0.6 ~ 1 対 1.5 とする。なお、このモル比率は、炭素質含有比率を炭素の原子量 [12] で割った値と活性酸素質量含有比率を酸素の原子量 [16] で割った値の比である。

成分分析の際に、原料粉体のナトリウム、カリウム、塩素、フッ素、亜鉛、鉛の元素分析値を得ておくことが良い。また、必要があれば、臭素やリチウムなどの分析値も得る。また、分析によりアルカリ塩の含有率を求めることが望ましい。ただし、アルカリ塩の定量分析には時間がかかるため、前出の元素分析値をもとに、アルカリ塩の含有率を推定することでも良い。一般には、ナトリウム、カリウム、塩素、および、フッ素の元素質量比率の分析値を得て、陽イオンと陰イオンのバランスから計算する。塩素、フッ素などの陰イオン比率がアルカリ塩の化学当量数よりも多い場合は、塩素やフッ素の一部は塩化鉄、塩化カルシウムや塩化亜鉛などが形成していることから、少量な方である陽イオン量とアルカリ塩の分子量から計算されるアルカリ塩質量を推定含有量とする。この場合は、余剰の塩素とフッ素の量は質量比率按分の比率でアルカリ金属以外の元素と結合している。また、元素分析でナトリウムやカリウムの陽イオンの方が多い場合は、陰イオン量とアルカリ塩の分子量から計算されるアルカリ塩質量を推定含有量とする。この場合は、余剰のナトリウムとカリウムの質量比率按分の比率でハロゲン以外の元素と結合している。

【0015】

また、亜鉛と鉛の含有率を分析して、原料に含有されているアルカリ塩の合計モル数と亜鉛と鉛の合計モル数の比を求める。なお、以降、この値をアルカリ塩 / (亜鉛 + 鉛) モル比率と称する。原料粉体と水を混合してスラリーを製造するが、この際の粉体と水の比率をほぼ一定とする場合もあるが、より効率的な処理のためには、このアルカリ塩の質量比率とアルカリ塩 / (亜鉛 + 鉛) モル比率をもとに、水との混合比率を決めることが良い。アルカリ塩が多い場合には、水比

率を増加させることが良い。また、アルカリ塩が少ない場合は、必要なアルカリ塩の低減量が確保できる範囲で、比較的低水比率でスラリーを製造することが望ましい。

本発明の方法を実施して、アルカリ金属とハロゲン元素を除去しない場合は、回転炉床式還元炉5の排ガス装置内部での二次ダストの付着性が高まる。これは、800℃以上の高温では、酸化亜鉛（鉛を含む場合もある）とアルカリ塩が容易に反応して、低融点で、かつ、付着性の強い物性となり、これが、500℃前後で、廃熱ボイラー8や熱交換器9に付着して、排ガス経路を閉塞することが理由である。

【0016】

例えば、酸化鉄粉を還元する際に、回転炉床式還元炉5では、ロータリーキルンなどの他プロセスと比較して、酸化鉄粉の飛散が少ないため、アルカリ塩の二次ダストへの濃縮率は高い。本発明者らがまとめた酸化鉄の還元での操業結果では、一般に、アルカリ塩の二次ダストへの濃縮率は10～200倍となる。従って、原料粉体中アルカリ塩比率が0.1質量%となると、原料条件や回転炉床式還元炉5の操業条件によっては、二次ダスト中アルカリ塩含有率が10質量%を超える場合があり、また、原料粉体中アルカリ塩比率が0.2質量%となると、二次ダスト中アルカリ塩含有率が20～40質量%となり大きな問題となる。この場合は、排ガス処理設備内の排ガスの温度や流速の条件を極めて限定しても、排ガス処理装置への二次ダスト付着問題が発生する。従って、原料粉体中アルカリ塩の比率が0.1質量%以上、特には0.2質量%以上の場合には、本発明による二次ダストのアルカリ塩低減方法が効果を発揮する。

また、アルカリ塩／（亜鉛＋鉛）モル比率が0.1以上の原料条件で本発明の方法を実施することは有効な方法である。アルカリ塩は、単独でも500℃前後で付着性の高い物質であるが、酸化亜鉛、塩化亜鉛、酸化鉛、および、塩化鉛の少なくともいずれか1種類と結合すると、更に付着性の高い物質となる。本発明者らは、亜鉛と鉛の酸化物にアルカリ塩が10モル%程度まで混入する場合であれば、付着性がさほど高くなるわけではないが、アルカリ塩が10モル%以上混入すると、500℃前後での二次ダストの付着性は著しく高まることを見出した

。従って、原料粉体のアルカリ塩／（亜鉛＋鉛）モル比率が0.1以上の条件であれば、原料粉体中アルカリ塩の質量が0.1%以下であっても、二次ダストの付着問題が生ずることがあるため、この条件において、本発明の方法を実施することは有効である。

【0017】

本発明では、まず、攪拌槽1の内部で、原料の粉体を水と混合して、スラリーを形成することにより、水溶性のアルカリ塩を水に溶解させる。この際に、十分な攪拌混合が必要である。攪拌方法はいずれのもので良いが、インペラー回転での攪拌、水流による攪拌、および、気体吹込みによる攪拌の方法が効果的である。本発明者らは、スラリーの攪拌条件を研究した結果、粉体と水の混合比が適正であれば、十分な攪拌を行うことにより、アルカリ塩を溶解するとともに、粉体が均一に分散するスラリーを製造することができることを見出した。酸化鉄、酸化マンガン、酸化亜鉛などを主体とする粉体に全体の質量に対して8～15質量%程度の炭素粉が含まれる粉体では、粉体・水質量比率は1対1.5以上であることが良好な攪拌混合のために必要である。これ以下の水比率の場合は、スラリーの動性が不十分であることから、アルカリ塩の水への溶解とスラリーの均一混合ができない。また、望ましくは、粉体・水質量比率は、1対1.8以上であるようにする。この条件では、スラリー混合が更に十分となる。

原料粉体に含まれるアルカリ塩の質量比率によっても、粉体・水質量比率を変化させる。アルカリ塩の比率が非常に多い場合、例えば、粉体全質量に対するアルカリ塩含有率が0.4質量%以上と高い場合、もしくは、アルカリ塩／（亜鉛＋鉛）モル比率が1対0.2以上と非常に大きい場合などは、粉体・水質量比率を大きくする。一般的には、粉体・水質量比率は、1対1.8～1対5の範囲が良い。この理由は、1対5以上と、水比率が高い場合では、これ以上に攪拌や混合状態は改善せず、一方、後工程で、このスラリーを脱水する際の脱水機への負荷が大きくなる問題が生じるためである。ただし、例えば、アルカリ塩含有率が1～2質量%以上のようにアルカリ塩が極端に多く含まれる場合は、粉体・水質量比率は1対5～1対15程度とする。

【0018】

アルカリ塩の溶解速度を大きくして、攪拌時間を短縮することを目的として、水温を高めることは効果的である。本発明者らの実験では、水温20℃に対して30℃では、アルカリ塩溶解速度が1.2倍となり、また、水温40℃では約3倍と大幅に増加する。また、水温が80℃の条件では、アルカリ塩溶解速度が約5倍となり、更に効果が増すが、水温が80℃程度以上ではアルカリ塩溶解速度の増加効果はほとんどなく、水温を上げるエネルギー消費の増加やスラリー攪拌槽1での蒸気発生が悪影響がでる。従って、アルカリ塩溶解促進のためのスラリー加熱温度の上限は80℃であり、好ましくは、40℃～80℃である。この温度範囲であれば、15～30分間のスラリー攪拌で、95%以上のアルカリ塩が溶解する。

一方、原料粉体が亜鉛と鉛を比較的多く含む場合は、スラリーの水のpHを調整する必要がある。亜鉛と鉛は両性金属であり、酸性溶液やpHの高い強アルカリ溶液に溶解する。この結果、水の汚染原因となるとともに、有用な金属である亜鉛や鉛のロスとなることから、水に亜鉛と鉛が溶解しないpHに調整する。本発明者らの実験では、pHが7以下の酸性条件では、亜鉛と鉛の溶解が認められた。特に、pHが5以下の条件ではかなりの速度で亜鉛と鉛が溶解する。本発明者らの実験では、粉体・水質量比が1対2のスラリーで、pHが3.5、水温55℃の条件では、20分間の攪拌で、亜鉛の35%、鉛の23%が溶解していた。この結果、水の重金属濃度が上昇して、脱水後の水の後処理が必要となる。

【0019】

水のpHが7以上となると亜鉛と鉛がほとんど溶解しなくなる。一方、pHが11を越す時点から、亜鉛と鉛の溶解が起きる。これは、亜鉛酸イオン、鉛酸イオンとなって、アルカリイオンと反応することが理由である。本発明者らの実験では、粉体・水質量比が1対2のスラリーで、水温55℃で20分間の攪拌の条件では、pHが7～11.5の範囲であれば、亜鉛と鉛の溶解比率が5%以下であった。一方、pHが11.5から溶解比率が増加していき、pH12では溶解比率は8.8%となっていた。従って、ある程度以上の、一般には0.3質量%以上、の亜鉛と鉛が含有されている原料粉体の場合は、スラリーを形成する水のpHは7～11.5の範囲であることが望ましい。

攪拌が終了した後、スラリーポンプ2を用いて、スラリーを脱水機3に送る。脱水機3では、スラリーの粉体から水を分離する。脱水後の粉体の含有水分は、粉体・水質量比率で、1対0.4以下とする。（一般的な含有水分の表記では29質量%に相当する）粉体・水質量比率は回転炉床式還元炉5での還元処理が効率的に行える条件で決まるものであり、詳細な理由は後に述べる。粉体・水質量比率で1対0.4以下とできれば、脱水機3の機種はいずれのものでも良いが、高圧プレス脱水機、遠心式脱水機、双ロールプレス式脱水機が良い。これら機種で高性能の機械であれば、平均粒子径が3～60マイクロメートルの粒子からなる粉体であっても、粉体・水質量比率で1対0.4以下とすることができる。なお、以降、脱水後の水を含んだ粉体を脱水ケーキと称する。

【0020】

本発明のスラリー攪拌条件では、スラリー水中にアルカリ塩の90～95%以上が溶解することから、脱水ケーキでのアルカリ塩濃度はスラリーと脱水ケーキの粉体・水質量比率、つまり、水中のアルカリ塩の濃度と粉体に残留する水比率、でほぼ決定される。例えば、スラリーと脱水ケーキの粉体・水質量比率が、各々、1対2と1対0.3の場合は、脱水ケーキのアルカリ塩含有率は原料粉体のものの約15%となる。つまり、約85%のアルカリ塩が除去されることとなる。

この脱水ケーキを回転炉床式還元炉5で焼成還元する。一般には、脱水ケーキそのままでは、回転炉床式還元炉5で還元することができないため、成形装置4を用いて、これを径、または、長さが25mm以下程度の塊（成形体）として、これを回転炉床式還元炉5で還元する。成形体の種類は、パン式造粒装置で製造する球形ペレット、ロールの凹みに粉体を入れて圧縮成形するブリケット、ノズルから押し出して成形する円柱形ペレットなどがある。

【0021】

成形装置4としてパン式造粒装置を用いる場合では、造粒のためには原料粉体の水分9～13質量%が適正である。この水分含有率は粉体・水質量比で1対0.09～0.15に相当するものであり、一般には、脱水機3で到達できる水分下限よりも低い値である。従って、この場合は、脱水後に粉体を乾燥する必要がある。

ある。一般的な乾燥方法では、アルカリ塩は蒸発しないため、乾燥後もアルカリ塩含有率は変わらない。乾燥後の粉体の水分を 8～13 質量%として、パン式造粒装置にて、平均で 10～20 mm の球形ペレットを製造する。この球形ペレットは気孔率（または、空隙率と称する）は 22～30%と低く、回転炉床式還元炉 5 の雰囲気温度のような高温条件では、水分蒸発に伴う爆裂が起きる。このため、一般的には、専用乾燥機で水分が 1 質量%程度以下まで乾燥して、この球形ペレットを回転炉床式還元炉 5 に供給する。従って、パン式造粒装置を用いて成形する場合は、図 1 に設備構成に加えて、脱水ケーキ乾燥機と球形ペレット乾燥機が必要となり、各々、脱水機 3 と成形装置 4 の間、および、成形装置 4 と回転炉床式還元炉 5 の間に設置される。

【0022】

また、成形装置 4 として圧縮成形機を用いてブリケットを製造する場合は、同様に、乾燥機を用いて、水分を 2～15 質量%とした後に、原料粉体を成形する。成形強度を上げるためには、有機系バインダー（コーンスターチ等）を用いても良い。この方法を用いた場合、水分が比較的低いブリケットを製造することが可能で、ブリケット乾燥工程は不要である場合が多い。一般に、ブリケットの空隙率が 35%未満の場合は、回転炉床式還元炉 5 の雰囲気温度のような高温条件では水分蒸発に伴う爆裂が起こるので空隙率は 35%以上にする必要がある。この場合は、水分が 16～20 質量%でもブリケットでも炉内での爆裂はない。このように、ブリケット成形装置を用いて成形する場合は、図 1 の設備構成に加えて、脱水ケーキ乾燥機が必要となり、脱水機 3 と成形装置 4 の間に、これが設置される。

【0023】

以上の 2 方式の成形装置を用いて、成形体を製造しても良いが、ノズル押し出し式成形機を用いて円柱形ペレットを製造することは、特に有効な方法であり、本発明の重要な手段のひとつである。図 1 は、この成形方法を実施する場合の設備レイアウトの一例を示したものである。この円柱形ペレットは空隙率が高いことから、水分の蒸発速度が大きくとも、成形体の爆裂が起きないため、粉体・水質量比率が 1 対 0.4 程度であっても、これを直接に回転炉床式還元炉 5 に供給で

きる。

ノズル押し出し式成形機で原料水分が16質量%以下では、粉体のノズルへの押し込みが困難となって、成形が順調にできないことから、粉体の水分範囲は粉体・水質量比率で、1対0.2～1対0.4であることが重要である。この成形体は乾燥状態での粉体間の空間比率を示す空隙率が40～60%あり、非常に水蒸気が抜けやすい構造となっている。従って、本発明において、ノズル押し出し式成形機を用いる場合は、粉体や成形体の乾燥工程が省略できることから、図1に示すように、原料粉体のスラリー攪拌、脱水、および、ノズル押し出し式成形の組み合わせでの原料準備を行うことが非常に経済的である。この方法によれば、簡単な設備構成で、アルカリ塩を含む粉体の還元処理が行える。

【0024】

また、本発明者らは、ノズル押し出し式成形以外の方法でも、空隙率が高い塊を製作すれば、乾燥工程なしで成形体を回転炉床式還元炉に供給できることを見出した。つまり、脱水ケーキを圧縮等の方法で固めて、これを分割することや、筋のついたロール式コンパクターを用いるなどの方法でも、ノズル押し出し式成形と同様に、空隙率が40～60%の塊を製造できる効果があることを確認した。特に、高圧プレス式脱水機では、空隙率が40～60%で、厚みが20～50mmの板状の脱水ケーキが製造されるため、この場合は、この脱水ケーキを適正な大きさに分割することのみで、成形体を製造できる。この成形体の粉体・水質量比率が1対0.2以下の場合は、水分によるバインダー効果が発揮できないことから、粉々になりやすい。また、粉体・水質量比率が1対0.4以上である場合は、成形体が柔らかすぎて搬送時の変形や付着の問題が顕在化する。従って、この塊を製造する場合も、粉体・水質量比率は1対0.2～0.4が良い。なお、以降、本発明では、このような方法やノズル押し出し方式による円形ペレットでの成形物を湿潤成形体と称する。

【0025】

上記の方法で製造した成形体（球形ペレット、ブリケット、または、湿潤成形体）を回転炉床式還元炉5に供給する。回転炉床式還元炉5には、成形体を加熱して水を蒸発させる役割と成形体の温度を上昇させる役割を持つ加熱帯がある。

この加熱帯で高温となった成形体は更に高温で還元雰囲気中の還元帯に入る。この還元帯では、成形体を 1100℃以上に加熱して還元反応を起こさせる。成形体内部の還元性酸化金属と炭素が反応して、金属を生成する。成形体の炉内滞在時間は一般的に 10～20 分間である。この時に、成形体からは一酸化炭素が発生してくる。亜鉛や鉛などの蒸気圧の高い金属は、この時に、気化して一酸化炭素と一緒に、成形体から回転炉床式還元炉 5 の炉内ガス中に放出される。この際に、また、成形体温度は 1000℃以上であることから、この温度域で蒸気圧の高いアルカリ塩も蒸発し、炉内ガス中に放出される。

湿潤成形体の大きさは、球に近い形状をしている場合で、最大 20～25 mm 程度以下が良い。この理由は、成形体が大きい場合は、成形体内部の熱伝達が遅れて、水分蒸発や反応の時間が延長することによる、回転炉床式還元炉 5 の生産量減少の問題が生ずるからである。また、これ以上の大きさの成形体を還元する場合は、表面と内部で還元率に差がつく問題もある。成形体は必ずしも球形をしているわけではないため、一般的には大きさを容積で表現することが望ましい。本発明における、均一な還元反応を行うために必要な湿潤成形体の大きさの条件を容積で表現すると 10000 立方ミリメートル以下となる。

【0026】

この方法で製造された金属（鉄、ニッケル、マンガンなど）の入った還元成形体は、スクリュウ式排出機で、回転炉床式還元炉 5 から排出されて、還元成形体冷却装置 6 で冷却されて成品となる。この還元成形体は、製鉄高炉、電気炉、キューポラ等の溶解機能を持つ炉で熔融鉄を製造する原料となる。特に、亜鉛、鉛、アルカリ塩が操業の障害要因となる製鉄高炉やキューポラでは、これらの元素を低い含有率とする必要がある。従って、これらの元素含有率の高い原料粉体は、本発明の方法などを用いて、回転炉床式還元炉などで処理された後に、溶解機能を持つ炉で使用されることが望ましい。

一方、回転炉床式還元炉 5 の内部で発生した排ガスと亜鉛やアルカリ塩などは、排ガス排出ダクト 7 に排出される。この排ガスは 1000℃前後と高温であることから、廃熱ボイラー 8 と熱交換器 9 で冷却される。熱交換器 9 では、加熱空気を製造して燃焼用空気などに使用して、燃焼を削減する。図 1 では、両者が設

置されている設備の構成を示したが、どちらか一方のみが設置されている場合もある。また、プラントによっては、このような廃熱回収設備がなく、散水装置によって、排ガスに散水して冷却する場合もある。排ガス温度が200℃程度以下となった後に、集塵機10にて、二次ダストを回収する。二次ダストは微細な粒子であることから、集塵機10はバグフィルター式、または、湿式のものが良い。集塵が終わった排ガスは煙突11から大気に放出される。

【0027】

本発明は、回転炉床式還元炉5の排ガス処理装置内部に、アルカリ塩や、亜鉛、鉛、アルカリ金属、酸素、および、ハロゲンが形成する無機化合物が付着すること防止する技術であり、廃熱回収設備がなく、散水装置によって、排ガスに散水して冷却する装置構成の場合においても有効である。例えば、原料中の亜鉛やアルカリ塩の含有率が合計3質量%程度以上と高い場合には、このような単純な構成の排ガス処理装置でも、二次ダスト付着の問題が頻繁に起きるためである。更に、廃熱ボイラー8と熱交換器9の少なくとも一方が設置されている排ガス処理装置の場合は、これらの内部の排ガス通路は20～50mm程度の間隔しかない場合もあり、本発明による二次ダスト付着防止対策は特に有効である。

製鉄工程や製鉄ダスト処理炉から発生するダストを原料として使用する場合は、この二次ダストに亜鉛や鉛が多く含まれる。回転炉床式還元炉5では、成形体が炉床上に静置されることから、ロータリーキルンなどの他のプロセスと比較して、原料粉体の排ガス中への飛散が少ない。例えば、亜鉛を多く含む酸化鉄主体の粉体を還元する場合は、酸化鉄粉の飛散が少ない。本発明者らが行った実験では、二次ダスト中の酸化鉄含有率は、非常に低く、数パーセントに過ぎなかった。このため、二次ダスト中への酸化鉄の混入が少ない結果、二次ダストへの亜鉛濃縮率が高い。更に、本発明の方法では、アルカリ塩の一部を除去した原料を用いることから、アルカリ塩の二次ダストへの混入が抑制される結果となり、特に、亜鉛と鉛の濃縮率が高くなる。この結果、亜鉛を比較的多く含む高炉ダスト、転炉ダスト、電炉ダストなどを処理する場合は、T.Znは50質量%以上にもなり、最大で60%に達することもある。この濃度の二次ダストは、亜鉛精錬原料として価値の高いものである。

【0028】

このように、原料粉体の亜鉛や鉛を優先して回収する場合は、成形体の反応条件を適正に調整することが重要である。回転炉床式還元炉5のガス温度が1000～1100℃程度では、亜鉛や鉛は蒸気圧が低く、還元されたとしても成形体から蒸発分離する比率が小さい。そこで、亜鉛や鉛の蒸発分離を促進する目的で、回転炉床式還元炉5の還元帯のガス温度を比較的高くする。本発明者らの解析の結果、1200℃以上の温度では、亜鉛や鉛の分離速度が大きいことを解明した。また、1200℃以上の温度が8分間以上の場合は、成形体からの脱亜鉛率、脱鉛率が85%以上となることも解明した。また、望ましくは、1280℃以上の最高ガス温度とすれば、95%以上の脱亜鉛率、脱鉛率をも達成できることを見出した。

【0029】

以上に説明したように、本発明では、アルカリ金属とハロゲン元素を含む粉体を水洗した後に、回転炉床式還元炉5で処理するものであるが、原料粉体のうち、アルカリ金属とハロゲン元素を多く含む粉体だけを水洗処理した後、これらの元素の含有率が低い原料粉体と混合する方法も本発明の範囲である。つまり、製鉄所のダストと鉄鉱石を混合して原料として使用する場合などは、アルカリ金属とハロゲン元素の含有率が高い粉体をスラリーとしてアルカリ塩を除去すれば、鉄鉱石の水洗を行わなくとも、ほぼ所期の目的をはたせる。

このように、亜鉛や鉛を多く含む原料粉体を使用する場合は、本発明の効果が大きく、排ガス処理に問題を生じない操業が可能となる。ロータリーキルンなどの一次亜鉛濃縮プラント、製鋼用電炉、製鋼転炉、高炉から発生するダスト、亜鉛メッキ工程から発生するスラッジなどの亜鉛や鉛の多い原料粉体を回転炉床式還元炉5で処理して得られた二次ダストは高価値の亜鉛原料として使用することができる。また、本発明の方法で操業して発生した排ガスを処理する集塵機で得られた二次ダストは亜鉛精錬工場で、金属亜鉛や酸化亜鉛などの亜鉛製品を製造することができる。亜鉛に鉛が比較的多く含まれる場合は、事前処理なしで、直接に、湿式電気精錬装置や亜鉛精錬用溶鉱炉にて処理することにより、金属亜鉛を回収できる。

【0030】

【実施例】

図1に示す設備を用いて、本発明の方法を実施した結果を実施例として示す。図1の設備では、脱水機3は双ロールプレス式であり、また、成形装置4はノズル押し出し式である。いずれの操業でも攪拌槽1でのスラリー攪拌時間は20分間とした。回転炉床式還元炉5では、還元帯の反応温度を約1300℃として、10～15分間処理した。排ガス処理装置の廃熱ボイラー8と熱交換器9には、付着物除去装置として、打撃装置とスートブロー装置が設置してある。廃熱ボイラー8の内部での排ガス温度は、入口で850～950℃、出口で450～600℃であり、また、と熱交換器9の内部での排ガス温度は、入口で450～600℃であり、出口で200～300℃であった。脱水機3と成形装置4の処理能力は、いずれも25トン/時（25%水分換算のwet量）であり、回転炉床式還元炉5の能力は、23トン/時（25%水分換算のwet量）であった。

【0031】

また、図2に示す設備は実施例1と比較例1～3に用いられたものである。これも23トン/時（25%水分換算のwet量）の能力があった。この設備では、ブリケット式の成形装置4を装備したプロセスで、脱水機3と成形装置4の間に、粉体乾燥機12を有する。粉体乾燥機12で、脱水ケーキを乾燥して、成形装置4で成形できる水分含有率とする。この設備の排ガス処理装置の廃熱ボイラー8と熱交換器9にも、付着物除去装置として、打撃装置とスートブロー装置が設置してある。なお、操業結果は、実施例のものを表1に、また、比較例のものを表2に示す。

比較例1と実施例1で用いた原料は、鉄鉱石を主体とするものであり、アルカリ塩、亜鉛、鉛の含有率の比較的低いものを用いた操業の例である。アルカリ塩の比率は0.21質量%とやや高い程度であるが、アルカリ塩/（亜鉛+鉛）モル比率が1.05と高い原料となっている。

本発明の方法を行わず、図2の設備で、このまま操業した結果が比較例1であり、成形体を1280℃で15分間処理した。この操業で8.3kg/トンー成形体の二次ダストが発生して、排ガス中含塵濃度は約5mg/Nm³であった。この二

次ダストのアルカリとハロゲンの合計が12.7質量%と高く、また、亜鉛と鉛に対するアルカリとハロゲンの比率の高いものであった。この結果、この二次ダストは亜鉛、鉛、アルカリ、酸素、および、ハロゲンから構成される複雑な無機化合物が形成されていた。この無機化合物は融点が約420℃であり、400～600℃で極めて付着性の高いものであった。この結果、比較例1では、熱交換器9に二次ダストの付着が認められた。ただし、比較例1では、排ガス中の含塵濃度が低いことから、約2ヶ月後に付着による熱交換器9の閉塞の影響が出た。なお、ここで、二次ダスト中のアルカリとハロゲンをアルカリ塩と表記せず、アルカリとハロゲンと表記する理由は、二次ダスト中のアルカリ金属とハロゲンは、亜鉛や鉛などと複合的な無機化合物を形成している比率が高いため、多くは単純なアルカリ塩の形態をしていないためである。

【0032】

全く同一の原料を用いて、本発明の方法を実施した操業が実施例1である。原料粉体中のアルカリ塩濃度が低いこと、また、アルカリ塩のほとんどが高炉ダストに含まれていることから、高炉ダストのみを水と混合した。なお、高炉ダストの質量比率は25%であり、全アルカリ塩の95%は高炉ダスト中に含まれていた。高炉ダストの水洗では、攪拌槽1の粉体・水質量比率を低くした。なお、実施例中では、表中に記載しやすいように、粉体・水質量比率を水／粉体比率の数字として表わしている。実施例1では、この値で水比率が1.56である。また、水温も35℃と低めに設定した。脱水機3での水／粉体比率は0.32であった。この結果、脱水ケーキのアルカリ塩が低下しており、成形体のアルカリ塩含有率は0.05質量%と大幅に低下した。水のpHが6.2とやや酸性であったことから、少量の亜鉛と鉛の溶解が認められたが、元々原料に含まれる量が少ないことから実際の問題は起きなかった。この脱水ケーキを原料として成形体を作り、回転炉床式還元炉5で、還元帯ガス温度1280℃、15分間の処理をした。成形体の容積が10000立方mmを超えていることから、鉄の金属率と脱亜鉛率がやや低かったが、十分に利用可能なものであった。実施例1では、二次ダスト発生比率が6.2kg／トンー成形体にまで減少して、また、アルカリ＋ハロゲンの比率も5.8質量%まで低下した。この二次ダストの付着性はほとんどな

いものであったことから、熱交換器 9 への顕著な二次ダストの付着は認められなかった。

【0033】

実施例 2 では、転炉ダストと高炉ダストを処理した操業の例であり、アルカリ塩含有比率は 0.85 質量%と中程度であるが、アルカリ塩／（亜鉛＋鉛）モル比率が 1.0 と高い原料での操業の例である。原料粉体中のアルカリ塩濃度が中程度であることから、攪拌槽 1 の水／粉体比率は 1.9 とやや低くめに設定した。水温は 48℃として、アルカリ塩の溶解速度を高めた。脱水機 3 での水／粉体比率は 0.28 であった。この結果、脱水ケーキのアルカリ塩含有率は 0.14 質量%と大幅に低下した。この脱水ケーキを成形体として、回転炉床式還元炉 5 で処理したところ、二次ダスト発生比率が 15.7kg/トンー成形体で、排ガス中含塵濃度は約 11mg/Nm³であった。また、アルカリ＋ハロゲンの比率も 4.6 質量%であった。この二次ダストの付着性はほとんどなく、熱交換器 9 への二次ダストの顕著な付着が認められなかった。集塵機 10 で回収した二次ダストの T.Zn は 51.5 質量%と高かった。また、T.Pb も 10.8 質量%であり、亜鉛精錬用溶鋅炉の良質な原料になり、金属亜鉛と金属鉛の製造に用いられた。

【0034】

一方、比較例 2 では、実施例 3 と同一の原料粉体を用いた操業であるが、図 2 の設備を用いて、本発明の方法を用いなかった操業の例である。アルカリ塩含有比率は 0.85 質量%、また、アルカリ塩／（亜鉛＋鉛）モル比率が 1.0 であることから、二次ダストのアルカリ＋ハロゲンは 13.6 質量%と高くなった。この二次ダストの融点は約 460℃であり、450～650℃で極めて付着性の高いものであった。比較例 1 よりも亜鉛と鉛の比率と二次ダスト発生量が多く、排ガス中の含塵濃度は約 14mg/Nm³であったことから、約 2 週間後に熱交換器 9 に付着による熱交換器 9 の閉塞の影響が出た。二次ダストの亜鉛と鉛の含有率は 42.7 質量%と、実施例 2 に比較して低く、亜鉛と鉛原料としての価値は低かった。この結果、この二次ダストを亜鉛精錬用溶鋅炉で使用する前に、アルカリとハロゲンを除去するための事前処理が必要となり、亜鉛精錬コストが増加する問題が発生した。

【0035】

実施例3では、電炉ダストと鋼材圧延の微粒スケールを処理した操業の例であり、アルカリ塩の含有比率は0.7質量%、アルカリ塩/(亜鉛+鉛)モル比率が0.21の原料での操業の例である。攪拌槽1の水/粉体比率は2.9に、また、水温は55℃に設定した。脱水機3での水/粉体比率は0.38であった。この結果、脱水ケーキのアルカリ塩の含有率は0.1質量%と大幅に低下した。この脱水ケーキを成形体として、回転炉床式還元炉5で処理したところ、二次ダスト発生比率は62.9kg/トン→成形体と比較的多く、また、アルカリ+ハロゲンの比率は2.2質量%と少なかった。この二次ダストの付着性はほとんどなく、熱交換器9への二次ダストの付着が認められなかった。集塵機10で回収した二次ダストはT.Znが55.1質量%、また、T.Pbが12.8質量%であった。これは亜鉛精錬用溶鋳炉の良質な原料であり、この二次ダストから金属亜鉛と金属鉛が製造された。

【0036】

実施例4、実施例5、および、比較例3では、電炉ダストと亜鉛濃縮用ロータリーキルンダストを主原料とした回転炉床式還元炉5の操業結果であり、亜鉛と鉛の含有率の高い原料での操業の例である。また、この原料粉体のアルカリ塩含有率は3.31質量%と極めて高いものである。実施例4と実施例5は、本発明の方法を実施した操業の例であり、また、比較例3は、従来技術での操業の例である。実施例1~3が、還元鉄を製造することを主目的にした操業であるのに対して、これらの操業の主目的は亜鉛と鉛が濃縮した二次ダストを非鉄金属精錬の原料とすることである。なお、この原料には、アルカリ塩を形成するためのアルカリ金属とハロゲン元素の質量比率よりも、塩素が0.2%程度多く含まれていた。この原料のX線回折での分析では、少量の塩化亜鉛が存在していたことから、この塩素は亜鉛と反応していたと推定された。

実施例4では、原料粉体のアルカリ塩含有率が高いため、攪拌槽1の水/粉体比率は7.5に、また、水温は60℃に設定した。脱水機3での水/粉体比率は0.24であった。この結果、脱水ケーキのアルカリ塩の含有率は0.1質量%と大幅に低下した。この脱水ケーキを成形体として、回転炉床式還元炉5で処理

した。反応条件は、還元帯のガス温度が1350℃であり、トータルの炉内滞在時間は12分間であった。なお、1200℃以上のガス温度部分の滞在時間は9分間であった。この結果、成形体の脱亜鉛率は95%以上と、ほとんどの亜鉛が回収できた。実施例4の二次ダストはアルカリ+ハロゲンの比率が1.7質量%と少なかった。この結果、この二次ダストの付着性はほとんどなかった。二次ダスト発生比率が241.7kg/トン—成形体と極めて多く、排ガス中含塵濃度は約180mg/Nm³と多かった。このため、廃熱ボイラー8と熱交換器9で打撃装置を頻繁に使用した。この対応により、二次ダストの顕著な付着が認められなかった。集塵機10で回収した二次ダストはT.Znが64.9質量%、また、T.Pbが9.4質量%であり、また、アルカリとハロゲンの含有率が少ないため、極めて良好な亜鉛と鉛の原料であった。これは電気湿式亜鉛精錬の原料となり、金属亜鉛が製造された。

【0037】

実施例5も、本発明の方法を用いているが、攪拌槽1のスラリー水のpHは11.9と高すぎるため、亜鉛と鉛の一部が水中に溶解した。この結果、成形体のT.Znは13.1質量%、また、T.Pbは2.9質量%に低下した。回転炉床式還元炉5で処理した。反応条件は、還元帯のガス温度が1320℃であり、トータルの炉内滞在時間は15分間であった。ただし、1200℃以上のガス温度部分の滞在時間は11分間であった。この結果、成形体のほとんどの亜鉛が回収できた。実施例5の二次ダスト発生比率が216.7kg/トン—成形体、アルカリ+ハロゲンの比率が1.86質量%であった。この結果、排ガス中含塵濃度が高いにもかかわらず、実施例4と同様の対応をすることにより、この二次ダストの付着はほとんどなかった。集塵機10で回収した二次ダストはT.Znが58.8質量%、また、T.Pbが8.7質量%と実施例4と比較するとやや低いものの、これも極めて良質な亜鉛と鉛の原料であった。これも湿式亜鉛精錬の原料となり、電気精錬により金属亜鉛が製造された。

比較例3では、原料粉体のアルカリ塩含有率を低下させずに、回転炉床式還元炉5で処理した。回転炉床式還元炉5での処理条件は、実施例4および5とほぼ同一であった。この結果、二次ダスト中のアルカリ+ハロゲンの質量の合計が18

． 6 % となった。高亜鉛含有率の条件も重なり、この二次ダストは極めて付着性が高かった。また、排ガス中含塵濃度は約 200 mg/Nm³ と多かったこともあり、処理開始後 4 日で熱交換器 9 が閉塞した。この結果、回転炉床式還元炉 5 の操業が連続して継続できず、経済的な操業が行えなかった。また、集塵機 10 で回収した二次ダストは T. Zn が 52.9 質量%、また、T. Pb が 8.6 質量% と高かったが、アルカリ金属とハロゲン元素が多く含まれていたため、直接、亜鉛精錬工程で使用できなかった。これが理由で、事前処理でアルカリとハロゲンを除去しなければならなかったため、亜鉛精錬コストが大幅に上昇した。なお、この原料を処理するために、図 2 の設備の廃熱ボイラー 8 と熱交換器 9 をバイパスして、排ガスを散水冷却する操業も行った。この対応により、排ガス経路の幅の狭い部分がなくなった結果、継続して操業できる期間は 10 日間まで延びたが、やはり連続操業ができないことのコストアップがあるとともに、廃熱回収できない問題もあった。

【表1】

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5
成形方式	ブリケット成形	ノズル押し出し成形	ノズル押し出し成形	ノズル押し出し成形	ノズル押し出し成形
原料条件					
種類	鉄鉱石、高炉ダスト、 粉無煙炭	転炉ダスト、高炉ダスト、 粉コークス	電炉ダスト、微粒庄 延スケー、粉コークス	電炉ダスト、亜鉛濃 縮用ローリーキルンダスト、 粉コークス	電炉ダスト、亜鉛濃 縮用ローリーキルンダスト、 粉コークス
平均粒子径	38 μm	18 μm	9 μm	4 μm	4 μm
TFe	56%	51%	58%	43%	43%
炭素／活性酸素モ ル比	0.88	1.14	0.98	1.13	1.13
NaCl比率	0.07%	0.18%	0.25%	1.56%	1.56%
KCl比率	0.11%	0.33%	0.12%	0.45%	0.45%
NaF比率	0.01%	0.12%	0.22%	1.01%	1.01%
KF比率	0.00%	0.03%	0.13%	0.12%	0.12%
アルカリ塩質量比	0.19%	0.66%	0.72%	3.14%	3.14%
亜鉛比率(TZn)	0.19%	0.88%	3.87%	16.6%	16.6%
鉛比率(TPb)	0.02%	0.11%	1.11%	3.3%	3.3%
アルカリ塩／(亜鉛 ＋鉛)モル比率	0.96	0.77	0.22	0.22	0.22
緩拌槽1内スラリー					
水／粉体比率	1.56	1.9	2.9	7.5	7.4
水温(℃)	35	48	55	80	82
水pH	6.2	8.8	10.9	9.2	11.9
脱水ケーキ水比率	0.32	0.28	0.38	0.24	0.26
成形体					
NaCl比率	0.017%	0.028%	0.036%	0.053%	0.060%
KCl比率	0.027%	0.051%	0.017%	0.015%	0.017%
NaF比率	0.002%	0.019%	0.030%	0.032%	0.037%
KF比率	0.000%	0.005%	0.019%	0.005%	0.006%
アルカリ塩質量比	0.05%	0.10%	0.10%	0.11%	0.12%
亜鉛比率	0.18%	0.88%	3.60%	16.1%	13.1%
鉛比率	0.02%	0.11%	1.13%	3.3%	2.9%
アルカリ塩／(亜鉛 ＋鉛)モル比率	0.25	0.12	0.03	0.01	0.01
平均容積(立方 mm)	11,800	6,400	4,100	4,000	5,900
還元条件					
還元温度(℃)	1280	1320	1280	1350	1320
還元時間(分)	15	15	13	12	15
還元製品					
トータル鉄(TFe)	79%	73%	75%	86%	84%
鉄金属化率	64%	84%	81%	88%	83%
亜鉛含有率	0.04%	0.07%	0.17%	0.83%	0.75%
二次ダスト					
TZn	22.4%	51.5%	55.1%	64.9%	58.8%
TPb	2.9%	10.8%	12.8%	9.4%	8.7%
Na	1.03%	0.76%	0.56%	0.34%	0.38%
K	1.88%	0.95%	0.31%	0.12%	0.21%
Cl	2.44%	2.04%	1.11%	0.53%	0.58%
F	0.45%	0.81%	0.22%	0.31%	0.39%
アルカリハロゲン	5.80%	4.56%	2.20%	1.40%	1.56%
発生比率(kg/ton)	6.2	15.7	62.9	241.7	216.7
二次ダスト付着	なし	なし	なし	なし	なし

【表 2】

	比較例1	比較例2	比較例3
成形方式	ブリケット成形	ブリケット成形	ノズル押し出し成形
原料条件			
種類	鉄鉱石、高炉ガス、 粉無煙炭	転炉ガス、高炉ガス ト、粉コークス	電炉ガス、亜鉛濃 縮用ロータリーキルンガス ト、粉コークス
平均粒子径	38 μm	18 μm	4 μm
T.Fe	56%	51%	43%
炭素／活性酸素モ ル比	0.88	1.02	1.12
NaCl比率	0.07%	0.18%	1.56%
KCl比率	0.11%	0.33%	0.45%
NaF比率	0.01%	0.12%	1.01%
KF比率	0.00%	0.03%	0.12%
アルカリ塩質量比	0.19%	0.66%	3.14%
亜鉛比率(T.Zn)	0.19%	0.88%	16.6%
鉛比率(T.Pb)	0.02%	0.11%	3.3%
アルカリ塩／(亜鉛 ＋鉛)モル比率	0.96	0.77	0.22
成形体			
NaCl比率	0.07%	0.18%	1.56%
KCl比率	0.11%	0.33%	0.45%
NaF比率	0.01%	0.12%	1.01%
KF比率	0.00%	0.03%	0.12%
アルカリ塩質量比	0.19%	0.66%	3.14%
亜鉛比率	0.19%	0.88%	21.6%
鉛比率	0.02%	0.11%	4.3%
アルカリ塩／(亜鉛 ＋鉛)モル比率	0.96	0.77	0.17
平均容積(立方 mm)	10,900	6,700	6,000
還元条件			
還元温度(°C)	1280	1320	1320
還元時間(分)	15	10	15
還元製品			
トータル鉄(T.Fe)	79%	73%	62%
鉄金属化率	69%	80%	80%
亜鉛含有率	0.04%	0.08%	0.66%
二次ダスト			
T.Zn	19.4%	42.7%	52.9%
T.Pb	1.9%	8.2%	8.6%
Na	2.22%	2.12%	4.43%
K	3.81%	3.85%	1.25%
Cl	5.66%	7.39%	9.25%
F	0.98%	0.26%	3.04%
アルカリ+ハロゲン	12.7%	13.6%	18.0%
発生比率(kg/ton)	8.3	19.4	307.5
二次ダスト付着	2ヶ月後にあり	2週間であり	短期間にあり

【0038】

【発明の効果】

本発明の方法により、回転炉床式還元炉を操作することにより、アルカリ金属とハロゲン元素を多く含む原料を使用しても、排ガス処理装置へのダスト付着問題を回避することができ、酸化金属を経済的に還元して、鉄やニッケルなどの金属素材を製造することができる。特に、排ガス処理装置に、廃熱ボイラーや熱交換器などの廃熱回収装置が設置されている場合は、本発明の方法が効果を発揮する。また、本発明を実施することにより、排ガス中ダストの亜鉛や鉛の純度を高めることができ、これを亜鉛と鉛の良質な資源として回収することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明を実施する回転炉床式還元炉5を主設備とする酸化鉄の還元設備である。原料粉体を水に混合して攪拌することによるアルカリ塩低減処理が行える設備構成となっている。原料粉体の成形装置4はノズル押し出し式のものを使用している。

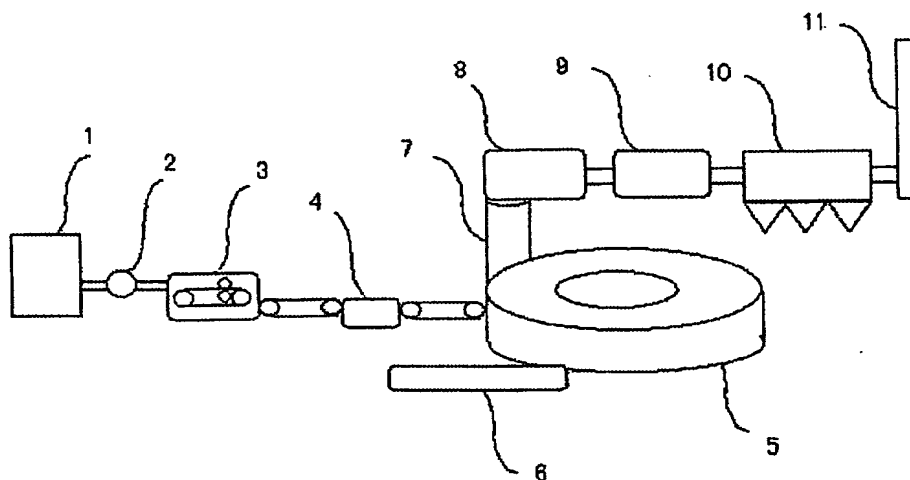
【図2】本発明を実施する回転炉床式還元炉5を主設備とする酸化鉄の還元設備である。ただし、原料粉体の成形装置4はブリケット成形機を使用しており、粉体乾燥機12を有している。

【符号の説明】

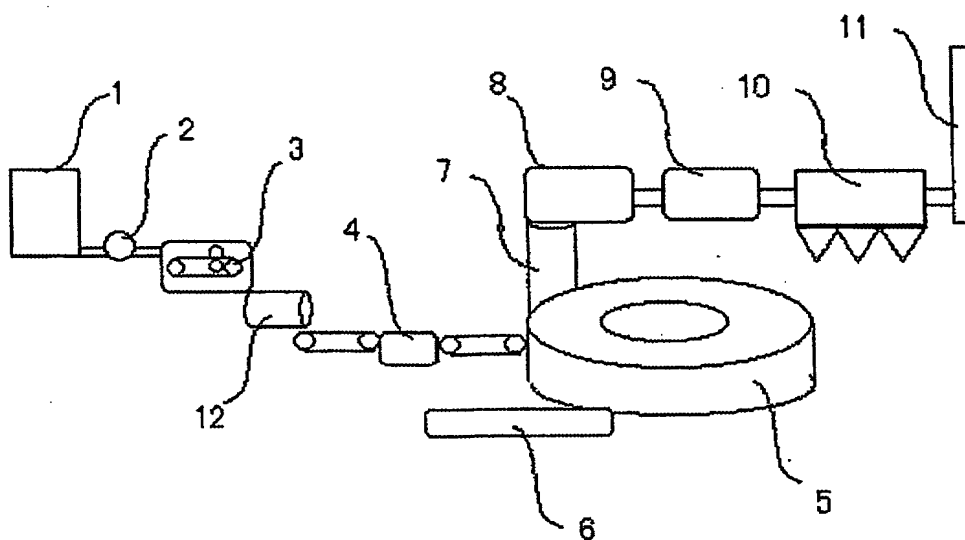
- 1： 攪拌槽、2： スラリーポンプ、3： 脱水機、4： 成形装置、
5： 回転炉床式還元炉、6： 還元成形体冷却装置、
7： 排ガス排出ダクト、8： 廃熱ボイラー、9： 熱交換器、
10： 集塵機、
11： 煙突、12： 粉体乾燥機

【書類名】 図面

【図 1】



【図 2】



【書類名】

要約書

【要約】

【課題】 回転炉床式還元炉で、アルカリ金属ハロゲン化物を含む酸化金属の粉体を効率的に還元することにより、排ガス処理装置のダスト付着を防止することを目的とする。また、排ガスに含まれるダスト中のアルカリ金属ハロゲン化物混入率を減少させることにより、このダストを高純度の亜鉛と鉛原料とすることを目的とする。

【解決手段】 高温の一酸化炭素ガスで還元される金属酸化物を含有する粉体と炭素含有粉体の混合物と水を混合してスラリーを製造する。該スラリーを攪拌して、アルカリ金属ハロゲン化物を水に溶解した後に、脱水して、脱水物の塊を製造して、これを回転炉床式還元炉にて還元する。この際に発生する排ガス中ダストのアルカリ金属とハロゲンの含有率を低減して、付着性を低下させる。また、この操業の結果、アルカリ金属とハロゲン金属の少ない排ガス中ダストを回収する。

【選択図】 図 1

特願2003-014268

出願人履歴情報

識別番号

[000006655]

1. 変更年月日

1990年 8月10日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都千代田区大手町2丁目6番3号

氏 名

新日本製鐵株式会社

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☒ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.